



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002110191 A

(43) Date of publication of application: 12.04.02

(51) Int. Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 8/10

(21) Application number: 2000294508

(22) Date of filing: 27.09.00

(71) Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC(72) Inventor: HATANAKA TATSUYA
ASAOKA MASAHIKO
KAWAHARA KAZUO

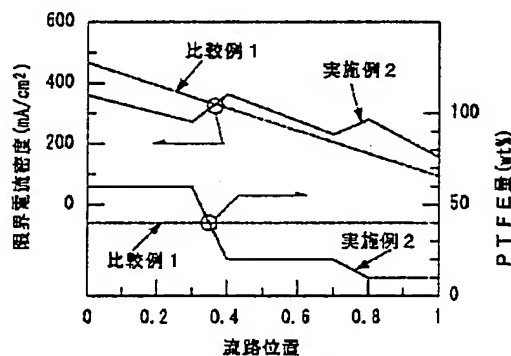
(54) DIRECT METHANOL FUEL CELL

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a direct methanol fuel cell having a high output and high utilization rate of the fuel by controlling a crossover of methanol at the first half of a fuel flow path and a short supply of the methanol at the latter half of the fuel flow path so as to optimize a fuel supply to a fuel electrode.

SOLUTION: In a direct methanol fuel cell 10 having a membrane electrode joint body 18, wherein a fuel electrode 14 and an air electrode 16 is bonded on the both sides of a solid polymer electrolytic membrane 12, a methanol permeability coefficient of a diffusion layer 14b of the fuel electrode 14 side increases as it goes to the downstream side of fuel. Specifically, when the diffusion layer of the fuel electrode is formed by applying a compound of carbon black and polytetrafluoroethylene to the surface of a base material comprising a carbon paper, the weight ratio of the polytetrafluoroethylene in the compound and/or the applying amount of the compound are changed in accordance with the flow of the fuel.



特開 2002-110191

(P2002-110191A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テームコード (参考)
H01M	8/02	H01M	8/02
	4/86		4/86
	8/10		8/10
			E 5H018
			L 5H026
			H

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全10頁)

(21) 出願番号 特願2000-294508 (P2000-294508)

(22) 出願日 平成12年9月27日 (2000. 9. 27)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 畑中 達也

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 朝岡 賢彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登

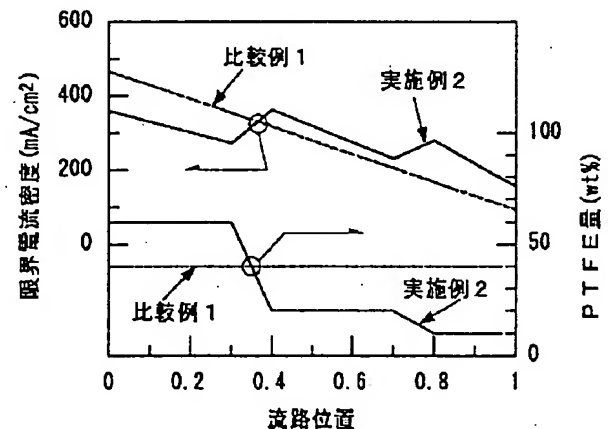
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直接メタノール型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 燃料流路前半でのメタノールのクロスオーバー及び燃料流路後半でのメタノールの供給不足を抑制することによって、燃料極への燃料供給を最適化し、出力及び燃料利用率の高い直接メタノール型燃料電池を提供すること。

【解決手段】 固体高分子電解質膜12の両面に燃料極14及び空気極16を接合した膜電極接合体18を備えた直接メタノール型燃料電池10において、燃料極14側の拡散層14bのメタノール透過係数を、燃料の下流側に行くほど、大きくする。具体的には、カーボンペーパー等からなる基材の表面に、カーボンブラック+ポリテトラフルオロエチレン混合物を塗布して燃料極拡散層とする場合において、混合物に含まれるポリテトラフルオロエチレンの重量比、及び/又は、混合物の塗布量を燃料の流れに沿って変化させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質膜の両面に、拡散層及び触媒層からなる燃料極及び空気極を接合した膜電極接合体を備えた直接メタノール型燃料電池において、前記燃料極の拡散層は、燃料の下流側に行くほど、そのメタノール透過係数が大きくなっていることを特徴とする直接メタノール型燃料電池。

【請求項2】 前記燃料極の拡散層は、多孔性、電子伝導性及び電気化学的安定性を有する基材と、前記触媒層側の基材表面に形成された電子伝導性多孔質材料及び撥水性結着材料を含む混合層とを備え、該混合層に含まれる前記撥水性結着材料の重量比、及び／又は、前記混合層の厚さを変化させることによって、前記メタノール透過係数を変化させるものである請求項1に記載の直接メタノール型燃料電池。

【請求項3】 前記燃料極の拡散層は、多孔性、電子伝導性及び電気化学的安定性を有する基材と、前記触媒層側の基材表面に形成された電子伝導性多孔質材料及び撥水性結着材料を含む混合層とを備え、該混合層に含まれる前記電子伝導性多孔質材料の気孔率、気孔径、及び／又は、撥水性を変化させることによって、前記メタノール透過係数を変化させるものである請求項1又は2に記載の直接メタノール型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質膜として固体高分子電解質膜を用いた直接メタノール型燃料電池に関し、さらに詳しくは、可搬型の小型電源、車載用動力源等として好適な直接メタノール型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】直接メタノール型燃料電池（以下、これを「DMFC」という。）は、メタノール水又はメタノール蒸気を燃料極に供給し、供給されたメタノールを燃料極の触媒層上で直接、反応させて発電を行うタイプの燃料電池である。DMFCは、純水素又は水素を含む改質ガスを燃料極に供給するタイプの燃料電池に比して、反応速度や出力密度は劣っているが、燃料の貯蔵が容易であり、改質器も不要であるという利点がある。そのため、DMFCは、システム全体の簡素化、負荷応答性の向上、低コスト化等の可能性を有しており、可搬型の小型発電器、車載動力源等への応用が期待されているものである。

【0003】DMFCに用いられる電解質としては、酸性又はアルカリ性の電解液や固体高分子電解質などが知られているが、反応効率を高めるためには、高温作動が可能な固体高分子電解質を用いるのが有利である。電解質として固体高分子電解質を用いたDMFCは、基本的には、水素供給型の固体高分子型燃料電池と同様の構造を有している。

【0004】すなわち、固体高分子電解質を用いたDM

FCは、中央に固体高分子電解質からなる薄い膜があり、その両側に電極を接合して膜電極接合体とし、さらにその両側をパレータで挟んだ構造を取る。これらが1つの燃料電池を形成し、これを多数重ね合わせたものが燃料電池スタックとなる。また、電極は、電極反応の反応場となる触媒層と、触媒層への反応物質の供給、電子の授受等を行うための拡散層の二層構造になっている。

【0005】固体高分子電解質を用いたDMFCは、燃料としてメタノールを用いるために、水素供給型の燃料電池にはない固有の問題がある。1つは、燃料として液体燃料であるメタノール水を使用する場合、燃料極におけるメタノールの拡散速度が遅いために、触媒層へのメタノールの拡散が反応を律速することである。他の1つは、固体高分子電解質とメタノールとの親和性が高いために、燃料極に供給されたメタノールがそのまま固体高分子電解質膜を透過して空気極側に達する、いわゆる「クロスオーバー」が発生し、燃料ロス及び出力低下を招くことである。従って、メタノールの反応速度を高め、DMFCの出力及び燃料利用率を向上させるためには、電極構造、特に燃料極の構造を最適化することが重要である。

【0006】DMFCの電極構造を検討した例としては、例えば、DMFCをリードする米国ロスアラモス研究所の文献（J. Power Source, vol.81, p111-116）がある。この文献によれば、電極構造と作動条件を最適化することによって、メタノールのクロスオーバーが抑制され、燃料利用率と出力が向上したと報告されている。

【0007】また、他の例としては、英国ニューキャッスル大の報告（J. Power Source, vol.69, p.113-124）がある。この報告には、カーボンペーパーの表面に、触媒を担持したカーボンとポリテトラフルオロエチレンを含むペーストを塗布してコールドプレス及び焼結を行い、この上にナフィオン（デュボン社、登録商標）溶液を塗布して電極とし、これとナフィオン膜とを接合する方法が記載されている。

【0008】また、DMFCではないが、水素供給型の固体高分子型燃料電池の特性を向上させるために、従来から、種々の電極構造が提案されている。例えば、特開平7-13992号公報には、撥水性部材と吸水性部材をモザイク状に配置した拡散層を備えた電極が開示されている。また、特開平10-189004号公報には、触媒を担持する担体として撥水性の異なるカーボン粒子を用い、これを含む混合物を拡散層上に順次積層することによって、電解質膜に近い領域ほど撥水性を弱くした触媒層を備えた電極が開示されている。さらに、特開平11-3715号公報には、拡散層の表面に塗布する撥水性結着剤として、ポリフォスファゼンを用いた電極が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】DMFCの燃料極にメタノールを含む燃料を供給すると、燃料が燃料流路に沿って上流から下流に流れる際にメタノールが順次消費されるので、燃料流路の下流側に行くほど、燃料中のメタノール濃度が低下する。特に、燃料としてメタノール水を使用する場合、燃料中のメタノール濃度の低下は、燃料極におけるメタノールの拡散速度をさらに遅くする原因となる。そのため、燃料流路の下流側ではメタノールの供給不足が生じ、出力が低下する。一方、これを避けるために、燃料中のメタノール濃度を高くすると、燃料流路の上流側ではメタノールのクロスオーバーが増加し、出力及び燃料利用率が低下する。

【0010】また、仮に、平均的な収支が合うように設計しても、流路に沿って燃料が消費されるために、燃料流路前半では燃料供給過剰、流路後半では燃料供給不足となることは避けられない。特に、燃料利用率が上がる、流路後半のメタノール濃度が極端に低下するために、メタノールの供給律速が生じ、電圧が低下することがしばしばあった。従って、このようなDMFC固有の問題を解決するのに適した電極が求められていた。

【0011】しかしながら、上述した米国ロスアラモス研究所の文献には、メタノールのクロスオーバーを抑制するために、電極構造及び作動条件を最適化する点が記載されているが、その詳細な手法は全く公開されていない。

【0012】一方、上述した英国ニューキャッスル大の報告に記載された方法は、電極と電解質膜との密着性を向上させることにより、両者の間の面積抵抗を低下させることを目的としたものであり、DMFCで生じる燃料供給の最適化の問題の解決策を何ら提供するものではない。

【0013】さらに、上述した特開平7-134992号公報、特開平10-189004号公報及び特開平11-3715号公報に記載された技術は、いずれも、電極内の三相界面を維持するため、あるいは電解質膜を適正な含水状態に保つために、反応生成水を電極内に保持、あるいは電極から除去することを目的としたものであり、水素供給型の燃料電池に固有の問題の解決策である。

【0014】本発明が解決しようとする課題は、燃料流路前半でのメタノールのクロスオーバー及び燃料流路後半でのメタノールの供給不足を抑制することによって、燃料極への燃料供給を最適化し、これによって高い出力及び燃料利用率が得られる直接メタノール型燃料電池を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、固体高分子電解質膜の両面に、拡散層及び触媒層からなる燃料極及び空気極を接合した膜電極接合体を備えた直接メタノール型燃料電池において、前記燃

料極の拡散層は、燃料の下流側に行くほど、そのメタノール透過係数が大きくなっていることを要旨とするものである。

【0016】本発明に係る直接メタノール型燃料電池は、燃料の上流側では、拡散層のメタノール透過係数が小さくなっているため、燃料中のメタノール濃度が過剰であっても、メタノールのクロスオーバーが抑制される。一方、燃料の下流側では、拡散層のメタノール透過係数が大きくなっているため、燃料中のメタノール濃度が低下している場合であっても、触媒層へのメタノールの拡散が促進され、メタノールの供給不足が抑制される。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。初めに、電解質膜として固体高分子電解質膜を用いたDMFCの一般的な構成について説明する。図1に、DMFCの断面図を示す。図1において、DMFC10は、膜電極接合体18と、セパレータ20、24とを備えている。また、膜電極接合体18は、固体高分子電解質膜（以下、これを単に「電解質膜」という。）12と、電解質膜12の一方の面に接合された燃料極14と、他方の面に接合された空気極16とを備えている。

【0018】電解質膜12は、プロトン伝導性を示すものであれば良く、その材質は、特に限定されるものではない。例えば、主鎖又は側鎖にC-H結合のみを含む炭化水素系の高分子電解質膜を用いても良く、あるいは、主鎖又は側鎖のいずれかにC-F結合を含むフッ素系の高分子電解質膜を用いても良い。また、電解質膜に備えられる電解質基の種類についても特に限定されるものではない。

【0019】但し、作動温度を高くし、DMFCの効率を向上させるためには、電解質膜12として、耐熱性及び化学的安定性に優れたフッ素系電解質膜を用いるのが好ましい。また、フッ素系電解質膜の中でも、高分子鎖中にC-H結合を含まないパーフルオロ系の電解質膜は、C-H結合を含むフッ素系電解質膜よりも、さらに高い化学的安定性を有しているため、電解質膜12として特に好適である。電解質膜12として、具体的には、パーフルオロカーボンスルホン酸系の電解質膜が好適な一例として挙げられる。

【0020】また、燃料極14及び空気極16は、それぞれ、電解質膜12と接する面に設けられた触媒層14a及び触媒層16aと、その外側に設けられた拡散層14b及び拡散層16bの二層構造になっている。

【0021】触媒層14a及び触媒層16bは、電極反応の反応場となる部分であり、それぞれ、担体に担持された触媒微粒子と、電解質との混合物からなる。燃料極14の触媒層14aの場合、一般に、担体にはカーボンブラックが、また、触媒にはPt-Ru合金微粒子がそ

れぞれ用いられる。また、空気極 16 の触媒層 16a の場合、一般に、担体にはカーボンブラックが、また、触媒には Pt 微粒子がそれぞれ用いられる。さらに、触媒層 14a 及び 16b に含まれる電解質には、一般に、電解質膜 12 と同一材質のものが用いられる。

【0022】また、拡散層 14b 及び拡散層 16b は、それぞれ、触媒層 14a 及び触媒層 16a への、反応物質の供給、電子の授受、反応生成物の排出等を行う部分である。この内、燃料極 14 の拡散層（以下、これを「燃料極拡散層」という。）14b は、一般に、多孔性、電子伝導性及び電気化学的安定性を有する基材と、触媒層 14a 側の表面に形成された電子伝導性多孔質材料及び撥水性結着材料を含む混合層とを備えている。一方、空気極 16 の拡散層 16b は、一般に、多孔性、電子伝導性及び電気化学的安定性を有する基材がそのまま用いられる。

【0023】なお、燃料極拡散層 14b を構成する基材、電子伝導性多孔質材料及び撥水性結着材料は、それぞれ、所定の機能（例えば、多孔性、電子伝導性等）を有しているものであれば良く、その材質は、特に限定されるものではない。基材としては、具体的には、カーボンクロス、カーボン繊維、カーボンペーパー等が好適な一例として挙げられる。また、電子伝導性多孔質材料としては、カーボンブラックが好適な一例として挙げられる。さらに、撥水性結着材料としては、ポリテトラフルオロエチレンが好適な一例として挙げられる。

【0024】セパレータ 20、24 は、集電体であると同時に、燃料極 14 及び空気極 16 に反応物質を供給するためのものである。燃料極 14 側のセパレータ 20 には、燃料極 14 に燃料を供給するための燃料流路 22 が設けられ、空気極 16 側のセパレータ 24 には、空気極 16 に空気を供給するための空気流路 26 が設けられている。

【0025】なお、セパレータ 20、24 は、気密性、電子伝導性及び電気化学的安定性を有するものであれば良く、その材質は、特に限定されるものではない。セパレータ 20、24 の材質としては、具体的には、カーボン、耐食性に優れた金属等が好適な一例として挙げられる。また、燃料流路 22 及び空気流路 26 の形状も、特に限定されるものではない。燃料流路 22 及び空気流路 26 の形状としては、具体的には、柱状の突起を縦横に配置したチョコレートブロック型、細長い直線溝を一方に配置したリブ型、膜電極接合体 18 の一端から他端に向かって反応物質をジグザグ状に流すジグザグ型、反応物質を渦巻状に流す渦巻型等が好適な一例として挙げられる。

【0026】次に、燃料極拡散層 14b について、詳細に説明する。本発明は、上述のような構造を備えた DMFC 10 において、燃料極拡散層 14b のメタノール透過係数が、膜電極接合体 18 の面内位置によって異な

り、燃料の下流側に行くほど大きくなっていることを特徴とするものである。

【0027】ここで、燃料極拡散層 14b は、燃料の流れの方向に沿って、メタノール透過係数が段階的に大きくなっているものであっても良く、あるいは、メタノール透過係数が連続的に大きくなっているものであっても良い。

【0028】また、例えば、燃料流路 22 がジグザグ型である場合のように、燃料の供給方法によっては、燃料のミクロな流れの方向と、マクロな流れの方向とが必ずしも一致しない場合がある。このような場合には、燃料極拡散層 14b は、燃料のミクロな流れの方向に沿って、メタノール透過係数を段階的又は連続的に変化させたものでも良く、あるいは、燃料のマクロな方向に沿って、メタノール透過係数を段階的又は連続的に変化させたものでも良い。

【0029】燃料極拡散層 14b は、上述したように、一般に、多孔性、電子伝導性及び電気化学的安定性を有する基材の表面に、電子伝導性多孔質材料及び撥水性結着材料を含む混合層を形成したものが用いられる。このような構造を有する燃料極拡散層 14b のメタノール透過係数を変化させる方法としては、具体的には、以下のような方法が好適な一例として挙げられる。

【0030】第 1 の方法は、混合層に含まれる撥水性結着材料の重量比を変化させる方法である。特に、燃料として液体燃料であるメタノール水を使用する場合、燃料極拡散層 14b の撥水性が小さくなるほど、燃料極拡散層 14b とメタノール水との親和性が増し、触媒層 14a へのメタノールの拡散が促進される。従って、燃料の流れの方向に沿って、混合層に含まれる撥水性結着材料の重量比を段階的又は連続的に少なくすれば、燃料の下流側に行くほど、燃料極拡散層 14b のメタノール透過係数を大きくすることができる。

【0031】第 2 の方法は、混合層の厚さを変化させる方法である。混合層の厚さが薄くなるほど、メタノールの拡散距離が短くなるので、触媒層 14a へのメタノールの拡散が促進される。従って、燃料の流れの方向に沿って、混合層の厚さを段階的又は連続的に薄くすれば、燃料の下流側に行くほど、燃料極拡散層 14b のメタノール透過係数を大きくすることができる。

【0032】第 3 の方法は、混合層に添加する電子伝導性多孔質材料として、撥水性の異なるものを使用する方法である。カーボンブラック等の電子伝導性多孔質材料には、親水性を示すものと、撥水性を示すものがあり、混合層に親水性の大きい電子伝導性多孔質材料が多量に含まれるほど、燃料極拡散層 14b の撥水性は小さくなる。従って、燃料の流れの方向に沿って、混合層に含まれる電子伝導性多孔質材料の材質を段階的又は連続的に親水性の大きなものに変えれば、燃料の下流側に行くほど、燃料極拡散層 14b のメタノール透過係数を大きく

することができる。

【0033】第4の方法は、混合層に添加する電子伝導性多孔質材料として、気孔率及び／又は気孔径の異なるものを使用する方法である。電子伝導性多孔質材料には、気孔率及び／又は気孔径の異なるものがあり、混合層に気孔率及び／又は気孔径の大きな電子伝導性多孔質材料が多量に含まれるほど、燃料極拡散層14bのメタノールの拡散抵抗が小さくなり、触媒層14aへのメタノールの拡散が促進される。従って、燃料の流れの方向に沿って、混合層に含まれる電子伝導性多孔質材料の気孔率及び／又は気孔径を段階的又は連続的に大きくすれば、燃料の下流側に行くほど、燃料拡散層14bのメタノール透過係数を大きくすることができる。

【0034】第5の方法は、上述した第1～第4の方法のいずれか2以上を組み合わせる方法である。上述した方法は、それぞれ、単独で用いても良いが、これらを組み合わせることによっても、燃料極拡散層14bのメタノール透過係数を、燃料の流れの方向に沿って、段階的又は連続的に変化させることができる。

【0035】図2に、本発明の第1の実施の形態に係るDMFCの燃料極側の分解斜視図を示す。図2において、電解質膜12の一方の面には、触媒層14a及び燃料極拡散層14bがこの順で接合され、その外側には、セパレータ20が配置されている。また、図2に示す例において、セパレータ20は、細長い直線溝状の燃料流路22aが平行に設けられたものであり、燃料は、下から上に向かって一方に流れるようになっている。さらに、燃料極拡散層14bは、基材15と、その表面に形成された混合層17aからなる。混合層17aは、燃料の流れの方向に沿って3分割されており、燃料の下流側に行くほどメタノール透過係数が大きくなるように、その組成、厚さ等を段階的に変化させたものである。

【0036】また、図3に、本発明の第2の実施の形態に係るDMFCの燃料極側の分解斜視図を示す。図3に示す例において、セパレータ20は、細長い直線溝状の燃料流路22bが平行に設けられたものであり、燃料は、下から上及び上から下に向かって交互に流れるようになっている。また、燃料極拡散層14bは、基材15と、その表面に形成された混合層17bからなる。混合層17bは、燃料のマクロな流れの方向（図3の奥から手前）に沿って3分割されており、燃料の下流側に行くほどメタノール透過係数が大きくなるように、その組成、厚さ等を段階的に変化させたものである。

【0037】次に、本実施の形態に係るDMFCの作用について説明する。DMFCの燃料として液体燃料であるメタノール水を使用する場合、ガス状の燃料を供給する場合に比して、触媒層14aへの燃料の拡散速度は遅い。この場合、拡散の駆動力は、燃料流路22内のメタノール濃度と触媒層14aにおけるメタノール濃度の差のみである。

【0038】従って、燃料流路22に沿ってメタノールが消費され、メタノール濃度が低下すると、触媒層14aへの燃料の拡散速度がさらに遅くなる。その結果、燃料流路22の下流側においては、メタノールの供給不足が発生する。特に、燃料利用率が上がると、燃料流路22の下流側におけるメタノール濃度が極端に低下し、電圧低下の原因となる。

【0039】一方、これを避けるためにメタノール濃度を高くすると、燃料流路22の上流側においては、触媒層14aに達するメタノールが過剰となる。固体高分子電解質とメタノールとは、親和性が高いので、過剰のメタノールが触媒層14aに供給されると、メタノールの一部が触媒層14aにおいて分解されることなく、そのまま電解質膜12を素通りし、空気極16に達する。そのため、燃料ロスが多くなり、DMFCの出力も低下する。

【0040】これに対し、本発明に係るDMFCは、燃料極拡散層14bのメタノール透過係数が、燃料の流れに沿って変化しており、燃料流路22の下流側に行くほど、メタノール透過係数が大きくなっている。そのため、燃料流路22の下流側において、メタノール水中のメタノール濃度が低下している場合であっても、触媒層14aに達するメタノール量を増加させることができる。

【0041】また、燃料流路22の上流側では、メタノール透過係数が小さくなっているため、燃料極14に供給されるメタノール水中のメタノール濃度が高い場合であっても、燃料流路22の上流側におけるメタノールのクロスオーバーを抑制することができる。また、燃料中のメタノール濃度を高くすると、燃料流路22の下流側には、相対的にメタノール濃度の高いメタノール水が供給されることになるので、燃料流路22の下流側におけるメタノール不足がさらに抑制される。そのため、燃料利用率が向上し、DMFCの出力も向上する。

【0042】また、DMFCの燃料としてメタノール蒸気を使用する場合、燃料がガス状であるので、燃料としてメタノール水を使用する場合に比して、触媒層14aへの燃料の拡散は比較的容易である。しかしながら、電池反応の進行に伴い、燃料流路22の下流側に行くほど、燃料中のメタノール濃度が低下する点は、メタノール水を用いる場合と同様である。また、燃料流路22の下流側におけるメタノールの供給不足を解消するために、メタノール蒸気中のメタノール濃度を増加させると、燃料流路22の上流側において、メタノールのクロスオーバーが増加する点も、同様である。

【0043】これに対し、本発明に係るDMFCによれば、燃料としてメタノール蒸気を使用する場合であっても、燃料流路22の上流側におけるメタノールのクロスオーバーと、燃料流路22の下流側におけるメタノールの供給不足とを同時に抑制することができ、触媒層に達

するメタノール量が均等化される。

【0044】次に、本実施の形態に係るDMFCの製造方法について説明する。まず、導電性多孔質材料及び撥水性結着材料を所定量含む混合物を作製する。この場合、混合物は、1種類でも良いが、必要に応じて、撥水性結着材料の重量比、及び／又は、導電性多孔質材料の材質（気孔率、気孔径、及び／又は撥水性）の異なる2種以上の混合物を調製しても良い。

【0045】次に、カーボンペーパー等からなる基材表面に、上述した混合物を塗布し、基材表面に混合層を形成して燃料極拡散層14bとする。この時、燃料の流れに沿って燃料極拡散層14bのメタノール透過係数が大きくなるように、基材表面に塗布する混合物の塗布量及び／又は組成を、段階的又は連続的に変化させる。なお、塗布の方法としては、具体的には、ドクターブレード法、噴霧、ハケ塗り等が好適な一例として挙げられるが、本発明では、いずれの方法を用いても良い。

【0046】次に、得られた燃料極拡散層14b、並びに、これとは別に用意した触媒層14a、空気極16の拡散層16b、触媒層16a、及び電解質膜12を用いて、膜電極接合体18を作製する。接合方法には、一般には、ホットプレス法が用いられる。このようにして得られた膜電極接合体18の両面をセパレータ20、24で挟持すれば、図1に示すようなDMFC10が得られる。また、このようなDMFC10を多数積層すれば、DMFCの燃料電池スタックが得られる。

【0047】

【実施例】（実施例1）基材上に塗布する混合物の塗布量及び混合物の組成と、得られる燃料極拡散層のメタノール透過係数との関係について調べた。

【0048】（1） 初めに、燃料極拡散層の作製方法について説明する。所定量のカーボンブラック（Vulcan XC-72R）と、ポリテトラフルオロエチレンディスパージョン（ダイキン工業（株）製）とを非イオン系界面活性剤を加えた水に超音波分散させた。次いで、液体から固形分を濾別、水洗し、110℃で乾燥、粉碎した後、これを不活性ガス中で280℃で焼成し、再粉碎して、均一な混合物を得た。

【0049】得られたカーボンブラック（CB）とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の混合物（以下、これを「CB+PTFE混合物」という。）をエタノールで混練してペーストとし、ドクターブレード法を用いて、所定量のペーストを市販のカーボクロス（厚さ0.4mm）の全面に均一に塗布し、乾燥させた。なお、本実施例においては、CB+PTFE混合物中のPTFEの重量比及びCB+PTFE混合物の塗布量の異なる複数の燃料極拡散層を作製した。

【0050】（2） 次に、評価セルの作製方法について説明する。電解質膜には、所定の前処理工程を経たナフィオン117（デュボン社製）を使用した。また、燃

料極の触媒層には、60wt%のPt-Ru触媒（Pt:Ru=1:1、原子比）を担持したカーボン65mgと、5wt%のナフィオン溶液（アルドリッチ社製）650mgとを十分に混合した後、これを36mm角に切断したPTFEシートに塗布し、室温にて乾燥させたもの（以下、これを「燃料極シート」という。）を用いた。また、空気極の触媒層には、60wt%のPt触媒を担持したカーボン43.3mgと、5wt%のナフィオン溶液（アルドリッチ社製）433mgとを十分に混合した後、これを36mm角に切断したPTFEシートに塗布し、室温にて乾燥させたもの（以下、これを「空気極シート」という。）を用いた。

【0051】次に、電解質膜の両側に燃料極シート及び空気極シートを重ねて、120℃でホットプレスを行い、触媒層を接合した。次いで、電解質膜からPTFEシートを剥がした後、燃料極側には、上述のようにして作製した燃料極拡散層を、また、空気極側には、カーボクロス製拡散層（E-TEK製、商品名ELAT；触媒なし）を配置し、再度120℃でホットプレスを行った。得られた膜電極接合体を評価セルに組み込んで、メタノール透過係数の測定を行った。

【0052】（3） 次に、メタノール透過係数の測定方法について説明する。図4に、その概念図を示す。DMFC10を発電させる場合、通常、燃料極14には、メタノールを含む燃料が供給され、空気極16には、空気が供給される。しかしながら、メタノール透過係数の測定に際しては、図4に示すように、空気極16には、空気の代わりに窒素が供給される。

【0053】このDMFC10の燃料極14及び空気極16に電圧を印加すると、燃料流路22から供給されたメタノールは、燃料極14の触媒層14aにおいて電気化学的に分解し、二酸化炭素と電子とプロトンを生成する。また、空気極16の触媒層16aにおいては、電解質膜12を移動してきたプロトンと、セパレータ24及び拡散層16bを介して供給される電子とが再結合し、水素が発生する。

【0054】通常、触媒の活性が十分であれば、印加電圧0.4V程度から反応が進行して電流が流れ、0.9Vでは十分飽和する。電流が飽和するのは、燃料極拡散層14bを通じたメタノールの供給が律速となるためである。この時の電流密度は、限界電流密度 J_{lim} と呼ばれている。この限界電流密度 J_{lim} と燃料極拡散層14bのメタノール透過係数 P_{MeOH} との間には、次の数1の式に示す関係がある。

【0055】

$$【数1】 P_{MeOH} = J_{lim} t / 6 F C$$

（但し、C：メタノール濃度、F：ファラデー定数、t：燃料極拡散層14bの厚さ。）

【0056】従って、数1の式より、メタノール濃度C及び燃料極拡散層14bの厚さtが既知である場合にお

いて、限界電流密度 J_{lim} を測定すれば、メタノール透過係数 P_{MeOH} が求められることがわかる。

【0057】(4) 図5に、数1の式を用いて算出した各種の燃料極拡散層のメタノール透過係数と、CB+PTFE混合物中のPTFE量及びCB+PTFE混合物の塗布量との関係を示す。なお、測定は、セル温度80℃の条件で行い、燃料には、メタノール水を用いた。

【0058】図5より、CB+PTFE混合物の塗布量が多くなるほど、メタノール透過係数が小さくなっていることがわかる。これは、CB+PTFE混合物の塗布量が多くなることによって、基材上に形成される混合層の厚さが厚くなるためである。また、CB+PTFE混合物中のPTFE量が多くなるほど、メタノール透過係数が小さくなっていることがわかる。これは、CB+PTFE混合物中のPTFE量が多くなることによって、燃料極拡散層の撥水性が大きくなるためである。

【0059】以上の結果から、燃料極拡散層14bのメタノール透過係数 P_{MeOH} は、CB+PTFE混合物の塗布量、及びCB+PTFE混合物中のPTFE量を変化させることによって、実質的に0~60 (mol/s/cm²) の範囲で制御可能であることがわかった。

【0060】(実施例2) 燃料流路に沿って燃料極拡散層のメタノール透過係数を変化させたセルの、各所での限界電流密度を計算により求めた。計算に用いたセルは、図2に示すように、平行に並んだ直線溝状の燃料流路22aに沿って、一方向に燃料を流すものと仮定した。

【0061】また、基材15上に形成された混合層17aは、燃料の流れの方向に沿って、PTFE量が3段階に変化しているものと仮定した。すなわち、燃料流路22aの長さを1とし、燃料流路22aの入り口をゼロ(原点)に取ったときに、流路位置0~0.3までの区間は、混合層17a中のPTFE量を60wt%とした。また、流路位置0.4~0.7までの区間は、PTFE量を20wt%とし、流路位置0.8~1.0までの区間は、PTFE量を10wt%とした。さらに、各区間の境界部分は、直線的にPTFE量が減少するものと仮定した。なお、本実施例においては、混合層17aの厚さ(すなわち、CB+PTFE混合物の塗布量)は、一定と仮定した。

【0062】(比較例1) 燃料極拡散層のメタノール透過係数が均一であるセルの、各所での限界電流密度を計算により求めた。なお、計算に用いたセルは、混合層中のPTFE量が場所によらず40wt%一定である仮定した以外は、実施例2と同一とした。

【0063】図6に、実施例2及び比較例1で得られた

計算結果を示す。なお、計算は、セル温度80℃、燃料(メタノール水)中のメタノール濃度1M、燃料利用率80%と仮定して行った。図6より、混合層中のPTFE量を一定と仮定した比較例1は、燃料の流れの方向に沿って、限界電流密度が低下していることがわかる。これは、反応によってメタノールが順次消費されるために、燃料流路の後半部では、燃料中のメタノール濃度が低下し、触媒層へのメタノールの供給不足が生じているためである。

10 【0064】一方、混合層中のPTFE量を、燃料の流れの方向に沿って3段階に減少させた実施例2は、比較例1よりも、燃料流路前半部での限界電流密度が減少し、かつ、燃料流路の後半部での限界電流密度が増加していることがわかる。すなわち、実施例2は、比較例1に比して、限界電流密度が均一化していることがわかる。これは、混合層中のPTFE量を流路位置に応じて変えることにより、燃料極拡散層の撥水性が変化し、触媒層へのメタノール供給量が均一化されたためである。

20 【0065】(実施例3) 実施例2で得られた結果に基づき、直線溝状の燃料流路22aに沿って、メタノール透過係数が3段階で異なる燃料極拡散層を備えたセルを実際に作製し、電池評価を行った。なお、燃料極拡散層は、PTFE量の異なる3種類のペーストを用意し、マスキングによってカーボクロスの表面に3種類のペーストを塗り分け、乾燥させることにより作製した。

30 【0066】また、燃料流路前半部(流路位置0~0.35)に塗布したペーストの組成は、CB:PTFE=4:6とし、塗布量は5mg/cm²とした。また、燃料流路中盤部(流路位置0.35~0.75)に塗布したペーストの組成は、CB:PTFE=8:2とし、塗布量は4mg/cm²とした。さらに、燃料流路後半部(流路位置0.75~1.0)に塗布したペーストの組成は、CB:PTFE=9:1とし、塗布量は2mg/cm²とした。

40 【0067】(比較例2) 燃料流路の位置によらず、メタノール透過係数が均一であるセルを実際に作製し、電池評価を行った。なお、燃料極拡散層は、カーボクロスの表面にCB:PTFE=6:4であるペーストを均一に塗布し、乾燥させることにより作製した。また、塗布量は、4mg/cm²とした。

【0068】実施例3及び比較例2で得られた各セルについて、それぞれ、0.25A/cm²で放電させ、その時の電圧値、及び、限界流量ストイキ比を求めた。結果を表1に示す。

【0069】

【表1】

手 法	0.25A/cm ² 放電時の電圧	限界流量 ストイキ比
実施例3	0.39V	2.5
比較例2	0.37V	5.0

【0070】なお、「限界流量ストイキ比」とは、実験で得られた限界燃料流量（0.25A/cm²で放電した時の電圧値を保持できる最低の燃料流量）をストイキ燃料流量で割った値をいう。また、「ストイキ燃料流量」とは、次の数2の式で表される値であり、所定の出力を得るのに必要な燃料流量の理論値を意味する。

【0071】

【数2】ストイキ燃料流量(cc/min) = (60000 × J × A) / 6CF

(但し、J：電流密度、A：電極面積、C：燃料濃度、F：ファラデー定数)

【0072】燃料極拡散層のメタノール透過係数が均一である比較例2のセルの場合、0.25A/cm²放電時の電圧は、0.37Vであった。これに対し、燃料の流れに沿って、燃料極拡散層のメタノール透過係数を変化させた実施例3のセルでは、0.39Vであり、比較例2よりも出力が増加した。また、比較例2の場合、限界流量ストイキ比は5であるのに対し、実施例3では限界流量ストイキ比は2.5であり、燃料利用率の向上が確認された。

【0073】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【0074】例えば、上記実施例では、燃料極拡散層のメタノール透過係数を3段階に変化させているが、4段階以上に変化させても良く、あるいは、連続的に変化させても良い。また、段階的にメタノール透過係数を変化させる場合、各段階の幅は、同一であっても良く、あるいは、場所によって異なっても良い。さらに、メタノール透過係数を連続的に変化させる場合、燃料の流れに沿って直線的に変化させても良く、あるいは、曲線的に変化させても良い。

【0075】

【発明の効果】本発明は、固体高分子電解質膜の両面に、拡散層及び触媒層からなる燃料極及び空気極を接合した膜電極接合体を備えた直接メタノール型燃料電池において、燃料極側の拡散層のメタノール透過係数が、燃料の下流側に行くほど、大きくなっているため、燃料流路前半でのメタノールのクロスオーバー及び燃料流路後半でのメタノールの供給不足が抑制されるという効果がある。また、これによってDMFCの出力及び燃料利用率が向上するという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 直接メタノール型燃料電池の断面図である。

【図2】 本発明の第1の実施の形態に係る直接メタノール型燃料電池の燃料極側の分解斜視図である。

【図3】 本発明の第2の実施の形態に係る直接メタノール型燃料電池の燃料極側の分解斜視図である。

【図4】 メタノール透過係数の測定方法を説明する概念図である。

【図5】 基材に塗布するCB+PTFE混合物中のPTFE量及びCB+PTFE混合物の塗布量と、メタノール透過係数との関係を示す図である。

【図6】 セル各部の限界電流密度の計算結果を示す図である。

30 【符号の説明】

10 直接メタノール型燃料電池(DMFC)

12 固体高分子電解質膜(電解質膜)

14 燃料極

14a 触媒層

14b 拡散層(燃料極拡散層)

16 空気極

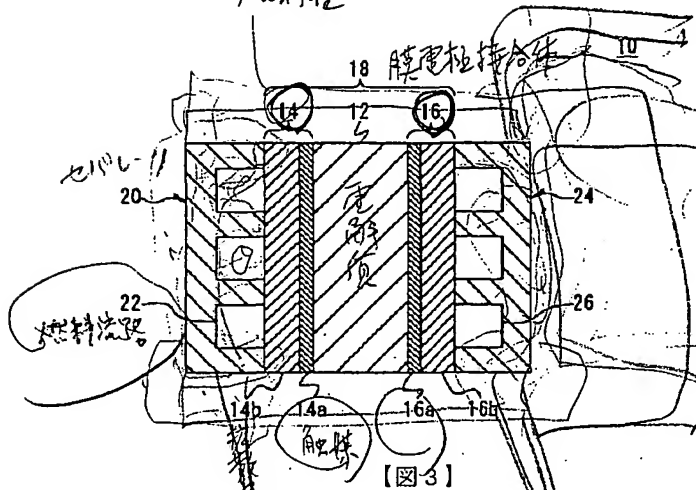
16a 触媒層

16 拡散層

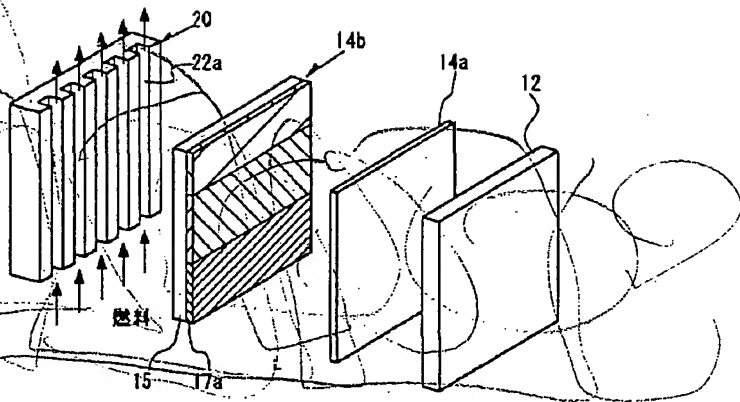
18 膜電極接合体

(9)

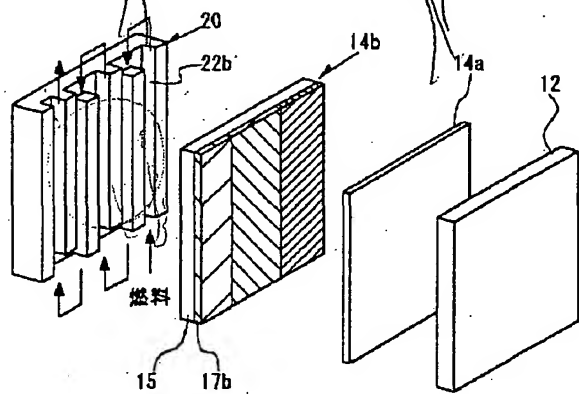
【図1】



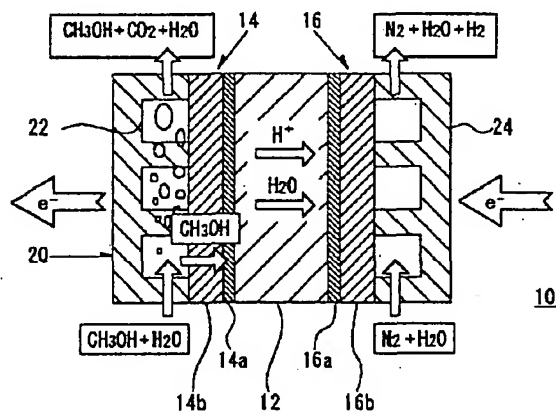
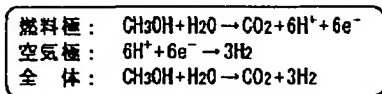
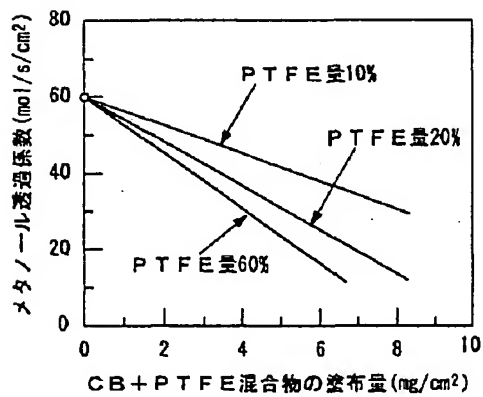
【図2】



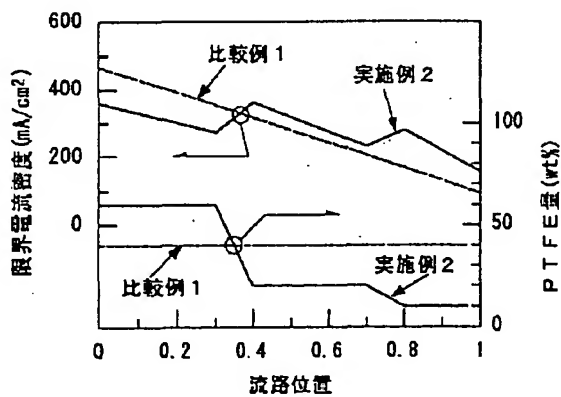
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 河原 和生

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 5H018 AA07 AS07 EE19

5H026 AA08 CC03 HH04 HH05